

# 证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2004. 07. 06

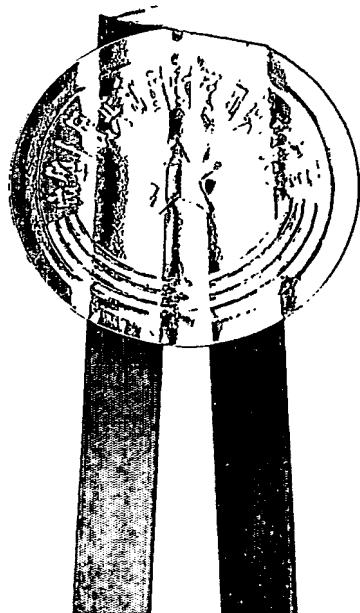
申 请 号： 200410063033. 7

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 水热法制备自组生长的硅纳米管及硅纳米线的方法

申 请 人： 湖南大学

发明人或设计人： 唐元洪、裴立宅、陈扬文、郭池



中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王景川

2005 年 5 月 27 日

BEST AVAILABLE COPY

## 权 利 要 求 书

---

1、水热法制备自组生长的硅纳米管及硅纳米线的方法，其特征在于：以水为溶剂，加入占溶剂重量 0.01—10% 的硅氧化物，混合后置入密封反应釜中，于 200-500℃ 温度、3-40MPa 压力下保温 1-5 小时并均匀搅拌。

2、根据权利要求 1 所述一种水热法制备自组生长的硅纳米管及硅纳米线的方法，其特征在于：搅拌采用磁力搅拌器。

3、根据权利要求 1 所述一种水热法制备自组生长的硅纳米管及硅纳米线的方法，其特征在于：硅氧化物占溶剂重量 0.05-8%。

4、根据权利要求 1 所述一种水热法制备自组生长的硅纳米管及硅纳米线的方法，其特征在于：硅氧化物占溶剂重量 0.1-6%。

5、根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 所述一种水热法制备自组生长的硅纳米管及硅纳米线的方法，其特征在于：在 250-500℃ 温度、8-35MPa 压力下保温 1-4 小时并均匀搅拌。

6、根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 所述一种水热法制备自组生长的硅纳米管及硅纳米线的方法，其特征在于：300-450℃ 温度、10-30MPa 压力下保温 1-3 小时并均匀搅拌。

7、根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 所述一种水热法制备自组生长的硅纳米管及硅纳米线的方法，其特征在于：所述温度为 300-400℃、6-10MPa 压力下保温 2-4 小时并均匀搅拌。

# 说明书

## 水热法制备自组生长的硅纳米管及硅纳米线的方法

### 技术领域

本发明公开了一种水热法制备自组生长的硅纳米管及硅纳米线的方法，特指系一种无机溶液生长法（水热法）同时制备自组生长的硅纳米管和硅纳米线的方法。

### 背景技术

目前硅纳米线的制备方法主要包括激光烧蚀法、化学气相沉积（CVD）法、热气相沉积法及溶液法等。激光烧蚀法作为首先能够大量制备硅纳米线的方法，具有工序简单，产品产量较大、纯度高、直径均匀等特点，但设备昂贵，产品成本较高；化学气相沉积法则在生产设备成本上降低较多，但直径分布范围较大，纳米粒子链状纳米线所占比例增大，而其它制备方法如模板法等则产量很低。最近，美国 Univ. of Texas 研究小组采用有机溶液生长法制备出了硅纳米线并将论文发表在了 Science 上，表明溶液生长法具有很好的化学选择性及可调控性，可制备直径分布范围窄、可调控的高结晶硅纳米线。他们采用高压反应器皿，以烷烃硫醇包覆的金纳米晶作为催化剂、正己烷为溶剂、二苯基硅烷等为硅源，500℃、27MPa 时制备了长为数微米、高结晶、直径分布范围窄、长/径比大以及可调控的硅纳米线。采用金纳米晶作为催化剂，能有效催化一维硅纳米线的生长，同时，通过调整反应压力也可以控制硅纳米线的生长。有机溶液生长法虽然能制

备出硅纳米线，但由于需要加入金属 Au 催化剂，材料表征时不能反映出硅纳米线的真实性能，尤其糟糕的是溶剂为有机物且有毒，对环境的污染很大，不符合环保要求的现代工业的发展方向，因此不适合工业化生产应用。

另外，由于元素硅的硅键为  $sp^3$  杂化，而具有这种杂化键的物质难于形成管状结构，所以虽然对硅纳米管进行了大量的理论研究，理论上认为可以形成硅纳米管，但是目前在硅纳米管，尤其是自组生长的硅纳米管的制备方面仍是一个极具挑战性的世界性难题，未出现实质性的突破。由于碳纳米管独特性质，在世界引起了研究热潮，众多研究小组都试图研制出自组生长的硅纳米管。最近 Sungkyunkwan University 的 Jeong 等和 Zhejiang University 的 Sha 等分别以模板生长方法制得了硅纳米管并发表在了材料国际核心杂志《先进材料》(Adv. Mater.) 上。Jeong 等在  $5 \times 10^{-10}$  Torr 的真空分子束外延生长 (MBE) 室中于  $400^\circ\text{C}$  在氧化铝模板上溅射硅原子或硅团簇，溅射时间为 10min，并进一步在  $600^\circ\text{C}$  或  $750^\circ\text{C}$  氧化处理后制备了直径低于 100nm 的硅纳米管；Sha 等以纳米氧化铝沟道 (NCA) 为衬底模板，以硅烷为硅源、金属 Au 为催化剂，于  $620^\circ\text{C}$ 、1450Pa 时通过化学气相沉积催化生长了直径低于 100nm 的硅纳米管。虽然目前该方法可以制得硅纳米管，但是实质上硅纳米管并不是依靠元素硅的自组生长而形成的，而是依靠模板内壁堆积生长的，因而不是真正意义上的硅纳米管。

#### 发明内容

本发明的目的在于克服现有技术之不足而提供一种工艺过程简

单、易于操作控制、成本低、无污染、合成的硅纳米线直径小、分布较均匀的一种水热法制备硅纳米线的方法。

本发明的另一目的在于提供一种采用硅源材料制备自组生长的硅纳米管的方法，是一种无需添加金属催化剂、无需生长模板，工艺过程简单、易于操作控制、成本低、无污染、合成的直径小、分布均匀的水热溶液自组生长的硅纳米管的方法。

本发明是采用下述方案实现的：以水为溶剂，加入占溶剂重量 0.01—10% 的硅氧化物，混合后置入密封反应釜中，于 200-500℃ 温度、3-40MPa 压力下保温 1-5 小时并均匀搅拌。

搅拌采用磁力搅拌器。

本发明所述硅氧化物可占溶剂重量 0.05-8%。

本发明所述硅氧化物可占溶剂重量 0.1-6%。

本发明可在 250-500℃ 温度、8-35MPa 压力下保温 1-4 小时并均匀搅拌下制备。

本发明较佳的制备条件为 300-450℃ 温度、10-30MPa 压力下保温 1-3 小时并均匀搅拌。

本发明另一较佳的制备条件为所述温度为 300~400℃、6~10MPa 压力下保温 3~4 小时并均匀搅拌。

本发明由于采用上述工艺方法，无需添加金属催化剂，制备出来的硅纳米线能够显示出硅纳米线的真实性能；由于是在水溶液中制得硅纳米线，不存在团聚、缠绕等问题，克服了目前纳米材料存在易团聚、难分散等难以解决的问题；制备的硅纳米线具有较大的长/径比，为复合材料的增强、增韧提供了一种新的途径；另外，本发明由于采用上述工艺方法，无需添加金属催化剂、无需生长模板，经表征鉴定还可以确认制备出来的最终产物中含有自组生长的硅纳米管；由于是在水溶液中制得硅纳米管，不存在团聚、缠绕等问题，克服了目前纳米材料存在易团聚、难分散等难以解决的问题；大量研究表明硅纳米线具有典型的量子限制效应及良好的物理性能而具有极大的实际及潜在应用价值，而有理论研究表明硅纳米管比硅纳米线更容易出现量子限制效应且性能更稳定，可以预计硅纳米管在将来的纳米器件应用方面具有很好的应用前景，极有可能成为纳米领域的一种极有应用潜力的新材料，为实现纳米器件的高集成、超小型化开辟了一条新思路。本发明工艺方法简单，操作容易、设备简易，成本低，为硅纳米管及硅纳米线的实际应用提供了条件。本发明采用的是无毒原材料，原材料及制备过程均对环境无污染，完全符合环保要求的现代工业的发展方向，可实现硅纳米管及硅纳米线的规模化制备。

本发明工艺方法中制备硅纳米线的机理简述于下：见附图 1， $\text{SiO}_x$  在一定温度、一定压力下呈气态且同时相互之间会发生反应，有纳米单质 Si 及  $\text{SiO}_2$  团簇生成，由于制备过程中反应釜内的溶液一直在磁力搅拌器的均匀搅拌下，所以大量的纳米团簇在溶液中开始比较均匀的核化（图 1(a)），核化过程是一个吸热过程，会持续数小时，并吸收大量的热，随着核化的进行晶核内的硅进行重结晶并将硅氧化物排出；随后釜内的温度会快速升高，这表明溶液在核化吸热

后，会出现一个放热过程，即硅纳米线的生长过程，在硅纳米线的生长过程中，氧化物排出硅核后形成了无定形硅氧化物外层以及自由氧原子扩散到了生长较缓的一端，硅在纳米线内部不断重结晶，使得纳米线在线尖端生长较快(图 1(b))。硅纳米线的生长主要取决于以下因素：(1) 纳米线尖端半融化状  $\text{SiO}_x$  层的催化；(2) Si 与气氛中的氧原子反应形成了较稳定的  $\text{SiO}_2$ ，阻止了纳米线在直径方向的生长；(3) 可能存在堆垛缺陷和微孪晶等缺陷态，这些缺陷促进了纳米线的生长；(4) 硅某一表面的表面能最低，对纳米线的生长起到了重要作用，因为当晶粒尺寸降至纳米级时，表面能的作用更加重要，表面能的降低减少了系统能量。综合以上可知在硅源材料气化过程中分别出现了硅纳米线的核化与生长两个过程，也可能会同时出现这两个过程，在线尖端形成了具有不同结晶方向的晶核，这些晶核生长速度慢，会引起纳米线生长方向的改变或重新核化。

本发明工艺方法中制备出自组生长的硅纳米管的机理简述于下：根据 Charlier 等提出的纳米管的“lip-lip”生长模型，初步提出了硅纳米管的自组生长机理。在纳米管的生长阶段，管生长端的化学键处于亚稳态能量最小值，阻止了管生长端的闭合，构成纳米管的原子不断的成键连接，使得纳米管持续生长，随着条件的改变，如温度的降低，管末端的化学键渐渐趋于稳定状态，由于闭合态比非闭合态更稳定，导致了纳米管生长端闭合并停止生长。图 6 为自组生长的硅纳米管的生长过程示意图。在水热溶液高温高压条件下，原子间的化学键均处于亚稳状态，且会有大量  $\text{H}^+$  生成，硅及硅氧化物呈气态且同时相互之间会发生反应，有 Si 原子及原子  $\text{O}^{2-}$  生成，由于制备过程中反应釜内的气态物质一直在磁力搅拌器的均匀搅拌下，所以气态物质开始较均匀的核化，随后釜内的温度快速升高，这表明核化吸热后，会出现一个放热过程，即硅纳米管的自组生长过程。反应釜内存在温度场，即从釜体边缘至釜中心从高到低的温度梯度，

在硅纳米管的生长过程中，硅与硅原子键相连接在低温区初步形成了管状结构（图 6(a)），此管状结构生长端的 Si-Si 键，处于亚稳态能量最小值，阻止了硅纳米管生长端的闭合，同时硅纳米管在搅拌器的搅拌下不断在低温区与高温区之间运动，不同原子的碰撞机率增大，在高温区大量 Si 原子进入硅纳米管管壁中，与管壁中的 Si 原子结合于一起，从而导致了硅纳米管在温度场方向的一维生长，管界面的 Si 原子与气氛中的原子氧（ $O^2$ ）反应形成了较稳定的  $SiO_2$  层，阻止了硅纳米管在非一维方向的生长（图 6(b)）。由于水热状态下存在大量  $H^+$ ， $H^+$  取代了晶体硅中四个 Si 原子中的一个 Si 位置，有可能使硅纳米管壁中的部分晶体硅变为了非晶硅，从而硅壁形成了类似石墨层状结构的硅层。当停止对釜体加热后，釜内温度、压力逐渐降低，硅纳米管末端的 Si-Si 键也渐渐从亚稳状态逐渐趋于稳定状态，同时釜内温度梯度也逐渐消失，导致了硅纳米管生长端逐渐闭合并停止生长（图 6(c)、(d)）。

#### 附图说明

附图 1 为  $SiO_x$  制备硅纳米线的生长示意图。

附图 2 为本发明制备的单根硅纳米线的透射电子显微镜图像。

附图 3、附图 4 为本发明制备的硅纳米线的典型的透射电子显微镜图像。

附图 5 为本发明制备的硅纳米线的 X 射线能量色散光谱（EDS）图。

附图 6 为自组生长的硅纳米管的生长过程示意图。

附图 7 为本发明制备的自组生长的硅纳米管的透射电子显微镜（TEM）图像。

附图 8 为本发明制备的自组生长的硅纳米管的高分辨透射电子显微镜（HRTEM）图像。

附图 9 为本发明制备的自组生长的硅纳米管的选区电子衍射（SAED）图像。



见附图 2、附图 3、附图 4，可看出，所制备的硅纳米线较光滑，直径分布较窄、较均匀，直径约 20~40nm，长度为数百纳米，甚至可达微米级，由单根硅纳米线的透射电子显微镜图像可看出硅纳米线中间存在一条线性晶体内核（图 2 纳米线中间的黑线），其直径仅为几纳米。

见附图 5，可看出，元素硅所在波峰的强度最高，为主波峰，其余均为强度很弱的波峰，由于实验中的原料仅为水及无毒的硅氧化物等硅源材料，因此，按本发明工艺方法制备出来的硅纳米线不含金属元素或其它杂质；由于测试所用的衬底为纯度较低的石墨片，同时 X 射线测试时可探测样品的厚度为几十微米，因此，能透过硅纳米线探测到部分石墨衬底，故较弱的波峰为石墨衬底的杂质元素峰。

由透射电子显微镜图像及 X 射线能量色散光谱（EDS）图表明所制备的硅纳米线内不存在其它物质如金属催化剂等，直径较均匀，约 20-40nm，长度可达微米级，硅纳米线中央存在线性晶体内核。

见附图 7、附图 8，对所制备的硅纳米管的 TEM 图像表明硅纳米管平均外部直径约 15nm，直径分布范围较窄，硅纳米管的内孔直径一般低于 5nm，且直径分布较均匀，长度可达微米级。HRTEM 图像表明硅纳米管的尖端为闭合结构，由三部分组成：内部为数纳米的空心结构，中部为单晶硅所组成的管壁结构，壁厚一般低于 5nm，最外层为直径约 2-3nm 的无定形硅氧化物外层。经测量计算知管壁硅晶的晶面间距为 0.31nm，表明此硅面为（111）面。

见附图 9，从硅纳米管的选区电子衍射花样可知，硅纳米管为多晶结构，从内到外的衍射环所对应的晶面分别为（111）、（220）、（311）面。

由高分辨透射电子显微镜（HRTEM）图像、透射电子显微镜（TEM）图像、选区电子衍射（SAED）图表明所制备的硅纳米管是一种自组生长的硅纳米管，

管内不存在其它物质如金属催化剂等，平均直径约 15nm，且分布较均匀，长度可达微米级，硅纳米管由孔径小于 5nm 的内孔、壁厚约 5nm 的硅中间层及其 2-3nm 的硅氧化物外层等三部分组成。

### 具体实施方式

1: 将占水重量 0.01% 的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 200℃ 温度、3MPa 压力下保温 1 小时，合成了平均内孔径低于 5nm、平均外部直径约 15nm 的硅纳米管；并合成了直径小于 40nm 的硅纳米线。

2: 将占水重量 0.1% 的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 380℃ 温度、8MPa 压力下保温 1 小时，合成了平均内孔径低于 5nm、平均外部直径约 15nm 的硅纳米管；并合成了直径小于 40nm 的硅纳米线。

3: 将占水重量 0.5% 的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 500℃ 温度、8MPa 压力下保温 1 小时，合成了平均内孔径低于 5nm、平均外部直径约 15nm 的硅纳米管；并合成了直径小于 40nm 的硅纳米线。

4: 将占水重量 1% 的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 300℃ 温度、10MPa 压力下保温 3 小时，合成了平均内孔径低于 5nm、平均外部直径约 15nm 的硅纳米管；并合成了直径小于 40nm 的硅纳米线。

5: 将占水重量 4% 的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 380℃ 温度、15MPa 压力下保温 1 小时，合成了平均内孔径低于 5nm、平均外部直径约 15nm 的硅纳米管；并合成了直径小于 40nm 的硅纳米线。

6: 将占水重量 6% 的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 500℃ 温度、20MPa 压力下保温 1 小时，合成了平均内孔径低于 5nm、平均外部直径约 15nm 的硅纳米管；并合成了直径小于 40nm 的硅纳米线。

7、将占水重量 6%的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 380℃、8MPa 压力下保温 3 小时并均匀搅拌，合成了平均内孔径低于 5nm、平均外部直径约 15nm 的硅纳米管；并合成了直径小于 40nm 的硅纳米线。

8：将占水重量 8%的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 500℃温度、30MPa 压力下保温 2 小时，合成了平均内孔径低于 5nm、平均外部直径约 15nm 的硅纳米管；并合成了直径小于 40nm 的硅纳米线。

9：将占水重量 10%的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 500℃温度、30MPa 压力下保温 4 小时，合成了平均内孔径低于 5nm、平均外部直径约 15nm 的硅纳米管；并合成了直径小于 40nm 的硅纳米线。

10：将占水重量 8%的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 450℃温度、30MPa 压力下保温 3 小时，合成了平均内孔径低于 5nm、平均外部直径约 15nm 的硅纳米管；并合成了直径小于 40nm 的硅纳米线。

# 说明书附图

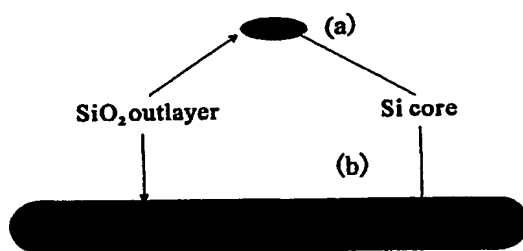


图 1



图 2

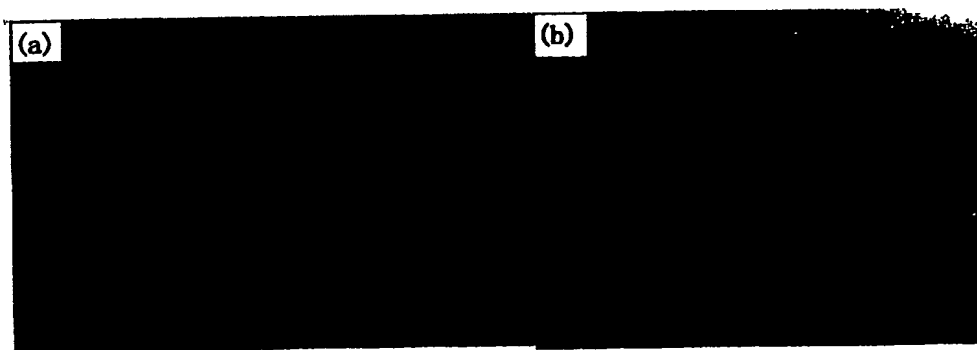


图 3

图 4

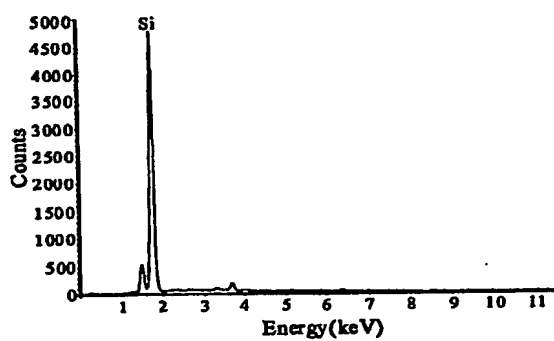


图 5

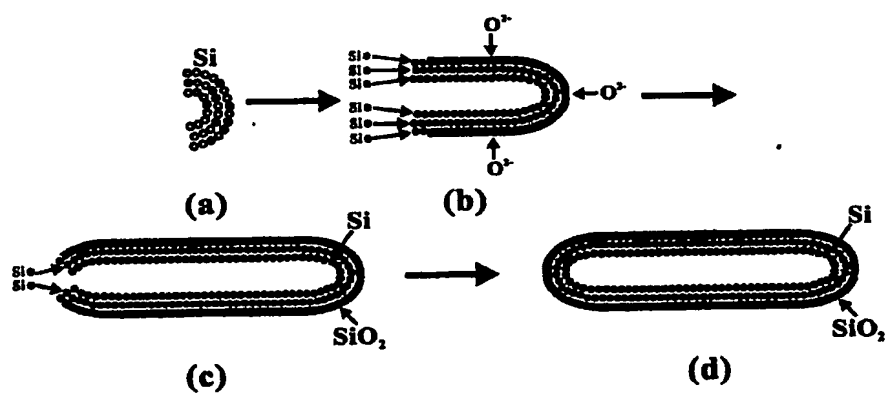


图 6

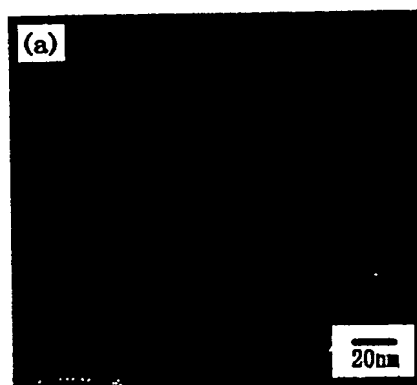


图 7

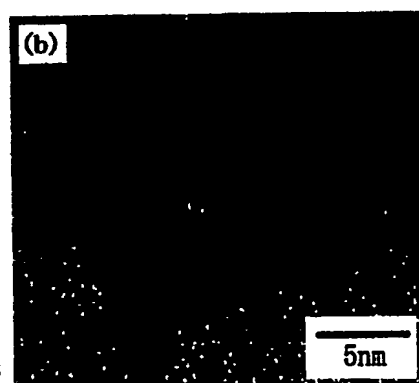


图 8

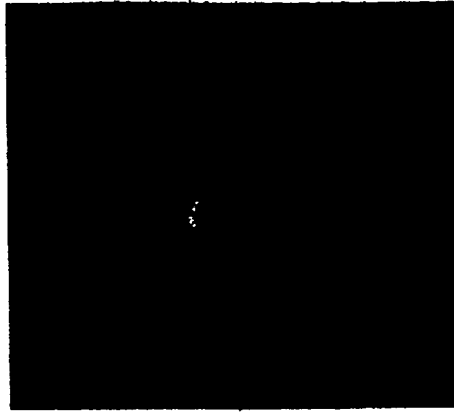


图 9

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/CN05/000630

International filing date: 08 May 2005 (08.05.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: CN  
Number: 200410063033.7  
Filing date: 06 July 2004 (06.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 05 August 2005 (05.08.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**